

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-266182

(43)Date of publication of application : 24.10.1989

(51)Int.Cl.

C09K 3/10
B32B 7/02
B32B 7/02
B32B 25/08
G01N 27/12

(21)Application number : 63-320001

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 19.12.1988

(72)Inventor : YAMADA NAOKI
SASAKI YASUYORI

(30)Priority

Priority number : 62318545 Priority date : 18.12.1987 Priority country : JP

(54) WATER-ABSORPTIVE, CONDUCTIVE RUBBER COMPOSITION, HUMIDITY SENSOR AND LAMINATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To expand the field of application of a rubber compsn., by adding a water-absorptive polymeric compound and a conductive particle to a rubber base material to impart electrical conductivity to a water-swelling rubber compsn. used as a water stopping material.

CONSTITUTION: 100pts.wt. rubber base material (e.g., butadiene rubber) is compounded with 1-100pts.wt. water-absorptive polymeric compound having a particle diameter of 1-100 μ m (e.g., starch-sodium acrylate graft copolymer), 30-300pts.wt. conductive particle having a particle diameter of 40 μ m or more and a surface area of 100m²/g or less (according to the nitrogen adsorption method) (e.g., Ketjen Black EC), 0.5-5pts.wt. in total of a vulcanizer and a vulcanization accelerator, and 5-100pts.wt. filler to prepare a water-absorptive conductive rubber compsn. Then, at least two layers of the compsn. are laminated on top of the other, and the laminate is vulcanized at 100-200°C for 0.5-120min to prepare a humidity sensor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平1-266182

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)10月24日

C 09 K 3/10
B 32 B 7/02

1 0 4

Z-7215-4H
6804-4F
6804-4F
8517-4FG 01 N 25/08
27/12

K-8105-2G 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 吸水性導電性ゴム組成物、湿度センサー及び積層体

⑯ 特 願 昭63-320001

⑰ 出 願 昭63(1988)12月19日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)12月18日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-318545

㉑ 発 明 者 山 田 直 樹 神奈川県茅ヶ崎市浜見平2-2-501

㉒ 発 明 者 佐 々 木 康 順 神奈川県鎌倉市由比ガ浜2-13-4-302

㉓ 出 願 人 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号

㉔ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

吸水性導電性ゴム組成物、湿度センサー及び積層体

2. 特許請求の範囲

(1) ゴム基材に、吸水性高分子化合物及び導電性粒子が添加されていることを特徴とする吸水性導電性ゴム組成物。

(2) ゴム基材に、吸水性高分子化合物及び導電性粒子が添加されている吸水性導電性ゴム組成物の加硫物を用いた湿度センサー。

(3) ゴム基材に吸水性高分子化合物及び導電性粒子が添加されているゴムと吸水性も導電性も有しないゴムとの少なくとも2層以上が積層されていることを特徴とする吸水性導電性ゴム組成物の積層体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、各種止水材として使用される水膨潤性ゴム組成物に、更に導電性を付与してその利用

分野を拡大する吸水性導電性ゴム組成物、これの加硫物を用いた湿度センサー及び組成物の積層体に関する。本発明ゴム組成物は水分により電気抵抗が変化する結露センサー、導電性シール材やスイッチとして或いは発熱保水材などに利用される。(従来の技術)

従来、吸水性ゴム組成物はゴムに吸水性高分子化合物を配合し、架橋密度を低下させることにより得られ、止水材、シール材、結露防止壁材、コンクリート養生用シート或いはマット、玩具等に使用されていたが、吸水性の他に導電性の機能を有するゴム組成物は未だ開発されていなかった。

また、圧力、温度等により生じる導電性粒子の状態変化に伴う電気抵抗変化を利用する方法もあるが、水膨潤により電気抵抗が変化する素材は未だ開発されていなかった。

(発明が解決しようとする課題)

そこで、水によるゴム素材の体積変化により電気抵抗が変化する新しい導電材料や吸水による体積膨張を利用して回路を形成する吸水性導電材料

が新しい材料として考えられようとしている。

(課題解決の手段)

本発明は上記課題を解決することを目的とし、その構成は、ゴム基材に吸水性高分子化合物及び導電性粒子が添加されていることを特徴とし、更に上記吸水性導電性ゴムと通常のゴム層とを2層以上に積層することを特徴とし、更に上記吸水性導電性ゴム組成物を湿度センサーに利用することを特徴とする。

本発明で用いられる導電性粒子としては、カーボンブラック、グラファイト、カーボン繊維、金属メッキした合成繊維、金属メッキしたガラス繊維、更にはニッケル粉、銅粉、金粉、アルミニウム粉などの金属粉、アルミニウム繊維、黄銅繊維、ニッケル繊維などの金属繊維等が挙げられるが、特にカーボンブラックが好ましい。

本発明吸水性導電性ゴム組成物には2種類存在する。その第1は吸水して膨潤しても電気抵抗はそれほど増大せず、体積膨張で隙間を埋めそこに電気回路を形成するものがある。これは単に導電

路としてのみならず、電力を調整して発熱させることも可能である。第2は吸水してマトリックスが膨張することによりカーボンの連鎖が切断され導電性が低下するため、その加硫物は高温度に鋭敏に反応して湿度センサーとして利用できる。

両者の相違はカーボンブラックのストラクチャー、粒径、表面積の相違とマトリックスゴムの表面エネルギーや粘度の相違が相互に影響して生じるものであって、これらを制御することにより任意の特性の組成物を得ることができる。

水分により電気抵抗があまり変化しない組成物を得るためにはハイストラクチャーで粒径が小さく、表面積の大きなカーボンブラック、例えばアセチレンブラックやケッチェンブラックEC等のECFカーボンブラックがよい。配合量は、ゴム100重量部に対し5~100重量%が適当である。5重量部以下では導電性が不十分であり、100重量部以上では加工性が低下する。この種の組成物は吸水性も導電性も有しないゴムとの積層体として使用することもできる。

また、水分により電気抵抗が変化する組成物として使用する場合には、カーボンブラックの中でもポリマーへの充填時に高導電率を示すハイストラクチャーのケッチェンブラックECやアセチレンブラックよりもローストラクチャーで粒径はやや大きく表面積が小さいカーボンブラック、例えばSRP、GPFカーボンブラックなどのスターリングV、シーストV等が好ましい。吸水性ポリマーが水分により膨潤した場合、マトリックス中の導通路であるカーボン連鎖が切断されて導通路の数が減り抵抗が増加する。したがって、一般にストラクチャーの小さいカーボンブラックの方がカーボン連鎖の切断が容易であり、電気抵抗値の増加がポリマーの膨潤に鋭敏に対応する。

導電性粒子の配合量は導電性粒子の種類、必要とする導電度により異なるが、カーボンブラックを使用した場合は、ゴム100重量部に対し30~300重量部であり、好ましくは50~100重量部である。30重量部以下であると電気抵抗値が大きくなり、300重量部以上であると加工

性が低下するためである。

ハイストラクチャーのカーボンブラックとローストラクチャーのカーボンブラックのボーダーラインは明瞭ではないが、一般にローストラクチャーのカーボンブラックは吸油量が少なく、後述する実施例においては、ジブチルフタレート吸油量がカーボンブラック100g当たり100ccであるスターリングVを使用した。

また、ストラクチャーの他にマトリックスの変形に対する抵抗変化に影響の大きい要因として、粒径と表面積が挙げられる。粒径は大きい程、表面積は小さい程マトリックスの変形に対して電気抵抗の変化が大きい。湿度センサーとして使用する場合にはその目安として粒径40 μ m以上、表面積100 m^2/g 以下(窒素吸着法)とした。

なお、ケッチェンブラックECはジブチルフタレート吸油量350cc/100g、粒径30 μ m、表面積800 m^2/g であり、スターリングVはジブチルフタレート吸油量91cc/100g、粒径50 μ m、表面積35 m^2/g であった。

吸水性高分子化合物としては、水に不溶性で自重の50倍以上の保水性を有し粒径1~100 μ mのものが好ましい。粒径1 μ m以下であれば取扱いが困難であり、粒径100 μ m以上であればゴム中でから脱落し易い。具体的には、例えば澱粉/アクリル酸ソーダグラフト共重合体、イソプレン/無水マレイン酸共重合体の塩、スチレン/無水マレイン酸共重合体の塩、ポリアクリル酸ソーダ架橋体、ポリビニルアルコール/アクリル酸塩グラフト共重合体、ビニルエステル/エチレン系不飽和カルボン酸共重合体、ビニルエステル/エチレン系不飽和カルボン酸誘導体共重合体のケン化物などが挙げられる。

特に、カルボン酸を含む高分子電解質の高吸水性高分子は吸水倍率が高く、また、吸水後の強度にも優れた好ましい素材である。

その添加量は高分子化合物の種類、必要とする吸水量及び吸水速度により異なるが、一般的にゴム100重量部に対し1~100重量部、好ましくは20~50重量部である。

ゴムの種類に応じて、例えば100~200で0.5~120分の加熱条件で加圧成形法、射出成形法などの公知の方法によって行う。

本発明においては、ゴム基材と吸水性高分子化合物と導電性粒子を同時に混練する。また、かくして得られた吸水性導電性ゴムと吸水性も導電性も有しない通常の汎用ゴムとを2層以上数層に積層して各種複合体を製造することもできる。層間の積層にあたっては加硫接着剤を用いて接着してもよい。

(作用)

吸水性ゴム組成物に導電性粒子を添加する本発明により、吸水性ゴムに導電性を付与することができる。その作用は、吸水して膨潤しても電気抵抗はそれほど増大せず、体積膨張で隙間を埋めそこに電気回路を形成するものがある。これは単に導電路としてのみならず、電力を調整して発熱させることも可能である。

また、吸水してマトリックスが膨張することによりカーボンの連鎖が切断され導電性が低下する

マトリックスとなるゴム基材としては、天然ゴム或いはブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム(以下、SBRとする)、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(以下、EPDMとする)、ブチルゴム、イソプレンゴム、アクリルゴム、ヒドリソグム、フッ素ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、ポリスルフィドゴム、その他の合成ゴムが使用される。また、2種以上のゴムを混合してブレンドゴムとして使用してもよい。

本発明ゴム組成物には上記添加物の他、通常のゴム組成物に添加される物質、例えば加硫剤、加硫促進剤、充填剤、可塑剤、安定剤などが配合され、その配合量はゴム100重量部に対し加硫剤と加硫促進剤の和が0.5~5重量部、充填剤が5~100重量部である。

本発明の吸水性導電性ゴム組成物は、添加物を配合した後、ミキシングロール、バンバリーミキサー、各種ニーダー等を用い、公知の手段により混練して得られる。加硫は、それぞれ用いられた

ものがある。その加硫物は高湿度に鋭敏に反応して湿度センサーとして利用できる。

また、吸水しても導電性があまり変化しない吸水性導電性ゴムと吸水性も導電性も有しない通常の汎用ゴムとの積層体は汎用ゴムにより組織が補強される長所を有する上、吸水性導電性ゴム層と汎用ゴム層との厚さ比率を調節することにより導電性及び吸水性の程度を調節することができる。

(実施例)

実施例1

導電性粒子、吸水性高分子/ゴムマトリックス

実験No. 1

エスブレン	522 (住友化学製EPDM)	100重量部
デキシクレ	(充填剤)	100重量部
HTC	#20 (カーボンブラック)	30重量部
ニップシール	VN3LP	
(補強剤)	ホワイトカーボン	10重量部
スミカゲル	SP-520 (住友化学製高吸水樹脂)	50重量部

プロセスオイル P W 3 8 0 2 5 重量部
 (出光興産製プロセスオイル)
 エマルゲン P P 1 5 0 (界面活性剤) 1 0 重量部
 サンノック (日光亀裂防止剤) 1 重量部
 硫黄 0.75 重量部
 亜鉛華 5 重量部
 ステアリン酸 (花王石鹼製) 1 重量部
 加硫促進剤 (大内新興製)
 ノクセラー B Z 2 重量部
 ノクセラー T T 0.5 重量部
 ノクセラー T R A 0.5 重量部
 ノクセラー M 1 重量部
 ベスタ B S (発泡防止剤) 6 重量部
 ケッチェンブラック 3 0 重量部
 を配合して60~70℃のオープンロールで混練し、180℃、6分の条件で加硫して成形し、厚さ2mmの加硫シートを得た。この加硫シートから20mm径のサンプルを打抜き、初期抵抗値と25℃の水中に100時間浸漬したときの平衡膨潤度(%)と抵抗値を測定し、その結果を第1表に示

亜鉛華 5 重量部
 ステアリン酸 (花王石鹼製) 1 重量部
 加硫促進剤 (大内新興製)
 ノクセラー T T 2 重量部
 ノクセラー C Z 2.5 重量部
 バルノック R 1 重量部
 ベスタ B S (発泡防止剤) 6 重量部
 ケッチェンブラック 3 0 重量部
 を配合して60~70℃のオープンロールで混練し、180℃、6分の条件で加硫して成形し、厚さ2mmの加硫シートを得た。この加硫シートから20mm径のサンプルを打抜き、初期抵抗値と25℃の水中に100時間浸漬したときの平衡膨潤度(%)と抵抗値を測定し、その結果を第1表に併記した。

実験 No. 5

ケッチェンブラックの配合量を45重量部とした以外は実験 No. 4 と同様にしてサンプルを得、また測定を行いその結果を第1表に併記した。

実験 No. 6

した。

実験 No. 2

ケッチェンブラックの配合量を45重量部とした以外は実験 No. 1 と同様にしてサンプルを得、また測定を行いその結果を第1表に併記した。

実験 No. 3

ケッチェンブラックの配合量を60重量部とした以外は実験 No. 1 と同様にしてサンプルを得、また測定を行いその結果を第1表に併記した。

実験 No. 4

S B R 5 0 2 1 0 0 重量部
 デキシクレール (充填剤) 5 0 重量部
 H T C # 2 0 (カーボンブラック) 3 0 重量部
 ニップシール V N 3 L P
 (補強剤 ホワイトカーボン) 1 0 重量部
 スミカゲル SP-520 (住友化学製高吸水樹脂) 5 0 重量部
 プロセスオイル A H 1 6 2 5 重量部
 エマルゲン P P 1 5 0 (界面活性剤) 1 0 重量部
 サンノック (日光亀裂防止剤) 1 重量部

ケッチェンブラックの配合量を60重量部とした以外は実験 No. 4 と同様にしてサンプルを得、また測定を行いその結果を第1表に併記した。

〔比較例1〕

実験 No. 7

スミカゲルを添加しなかった以外は実験 No. 1 と同様にしてサンプルを得、また測定を行いその結果を第1表に併記した。

実験 No. 8

ケッチェンブラックを添加しなかった以外は実験 No. 1 と同様にしてサンプルを得、また測定を行いその結果を第1表に併記した。

実験 No. 9

スミカゲルを添加しなかった以外は実験 No. 4 と同様にしてサンプルを得、また測定を行いその結果を第1表に併記した。

実験 No. 10

ケッチェンブラックを添加しなかった以外は実験 No. 4 と同様にしてサンプルを得、また測定を行いその結果を第1表に併記した。

第 1 表

	実験 No.	平衡膨潤度 %	初期抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$	平衡膨潤 時の抵抗 $\times 10 \Omega \cdot \text{cm}$
実 施 例	1	210	9.0	55
	2	190	2.3	5.0
	3	180	1.1	1.8
	4	260	7.5	18
	5	230	2.1	3.5
	6	220	1.2	2.5
比 較 例	7	0	3.0	3.0
	8	340	$> 10^4$	—
	9	0	2.2	2.2
	10	420	$> 10^4$	—

実施例2

導電性粒子、吸水性高分子/ゴムマトリックスの
加硫物からなる温度センサー

実験No. 11

EP132 (ゴム、JSR製) 100重量部
デキシクレ (充填剤) 50重量部

を取付けてセンサーとした。このセンサーを温度
30℃で、湿度50%の雰囲気から温度100%
の雰囲気中に移した時の抵抗経時変化を第1図に
示した。

実験No. 12

カーボンブラックの添加量を150重量部とし
た以外は実験No. 11と同様にしてシート状の
サンプルを得た。このこのサンプルの体積固有抵
抗は、 $3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。このサン
プルを実験No. 11と同様にしてセンサーを作成
し、同一の実験を行った場合の抵抗経時変化を第
2図に示した。

実験No. 13

カーボンブラックとしてケッチェンブラックB
C (三菱油化製) を用い、添加量を30重量部と
した以外は実験No. 11と同様にしてシート状
のサンプルを得た。このこのサンプルの体積固有
抵抗は、 $5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。このサン
プルを実験No. 11と同様にしてセンサーを作
成し、同一の実験を行った場合の抵抗経時変化を

スミカゲル SP-520 (住友化学製高吸水樹脂)

50重量部
エマルゲンPP150 (界面活性剤) 10重量部
亜鉛華 5重量部
ステアリン酸 (花王石鹼製) 1重量部
硫黄 0.75重量部
加硫促進剤 (大内新興化学製)
ノクセラーBZ 2重量部
ノクセラーTT 0.5重量部
ノクセラーTRA 0.5重量部
ノクセラーM 1重量部
ベスタBS (発泡防止剤) 6重量部
スターリングV (ローストラクチャーカーボンブ
ラック: キャボット社製) 90重量部
を配合して60~70℃のオープンロールで混練
し、180℃、6分の条件で加硫しシート状のサ
ンプルを得た。このサンプルの体積固有抵抗は、
 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

このサンプルをマイクロームによりスライスし、
厚さ50 μm 、1cm角の小片とし両縁部に電極

第3図に示した。

実施例3

吸水性導電性ゴム・汎用ゴム積層体

実施例1の実験No. 1~10の配合で製造した
各種の吸水性導電性ゴムを2mmのシートとし、基
材ゴムの2mm厚のシートを交互に2~3層に貼り
合わせ、180℃、6分間の加圧加硫により接着
成形しサンプルとした。得られたサンプルの貼り
合わせ面と平行方向の電気抵抗値及び25℃の水
中に浸漬したときの平衡膨潤度(%)を測定した。

この実施例においては、膨潤性、導電性を併有
し、かつ高強度の複合ゴム積層体を得られた。

なお、本実施例においては2mmのシートを積層
したが積層するシートの厚みは自由であり、また
必要に応じて4シート以上何層にも積層できる。

(発明の効果)

本発明の吸水性導電性ゴム組成物は、導電性で
あり、吸水により抵抗値があまり変化しないゴム
組成物と、抵抗値が大きく変化するゴム組成物と
が得られる。後者の加硫物は湿度センサーとして

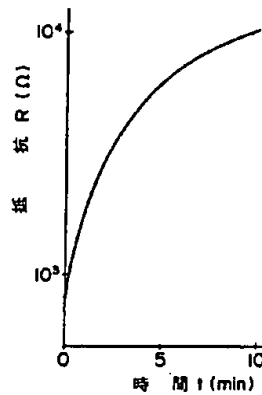
利用することができる。また、前者の組成物は吸水しても電気抵抗値があまり変化しないため導電性シール材やスイッチとして、或いは水を含んだ状態で通電することによる発熱を利用した発熱保水材としても使用できる。また、前者の組成物を吸水性も導電性も有しないゴムと積層することによりその強度を増加することができる。

特許出願人 エヌオーケー株式会社

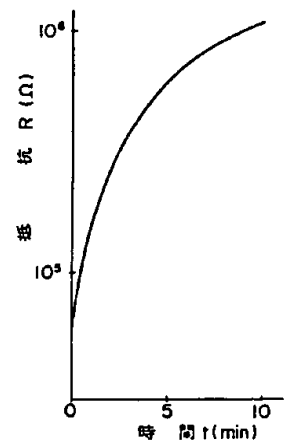
代理人弁理士 吉田 俊夫

(外1名)

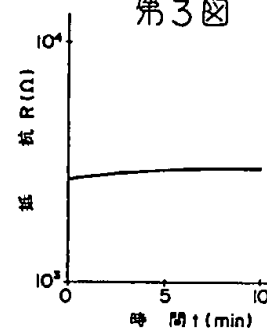
第2図



第1図



第3図



手続補正書

平成1年3月17日

特許庁長官 吉田 文 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第320001号

2. 発明の名称

吸水性導電性ゴム組成物、温度センサー及び積層体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区芝大門一丁目12番15号

名称 エヌオーケー株式会社

4. 代理人 ①150

住所 東京都渋谷区松濤一丁目29番21号

サンビューハイツ松濤 602号

氏名 7804 弁理士 鈴木 定子

電話 03-463-5046 番(外1名)

5. 拒絶理由通知の日付 自発

6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

- (1) 明細書、7頁、5行の「ゴム中から」を「ゴム中から」に訂正する。
- (2) 同、7頁、6行の「アクリル酸ソーダグラフト共重合体」を「アクリル酸ナトリウムグラフト共重合体」に訂正する。
- (3) 同、7頁、9行の「ソーダ架橋体、」を「ナトリウム架橋体、」に訂正する。
- (4) 同、9頁、下5行の「ものがある。」を「ものである。」に訂正する。
- (5) 同、10頁、1行の「ものがある。」を「ものである。」に訂正する。
- (6) 同、18頁、8行～10行の「得られたサンプル……測定した。」を削除する。

以上



手続補正書(方式)

平成1年3月17日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第320001号

2. 発明の名称

吸水性導電性ゴム組成物、温度センサー及び積層体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区芝大門一丁目12番15号

名称 エヌオーケー株式会社

代表者 鶴 正 登

4. 代理人 ①150

住所 東京都渋谷区松濤一丁目29番21号

サンビューハイツ松濤 602号

氏名 7804 弁理士 鈴木 定子

電話 03-463-5046 番(外1名)

5. 補正命令の日付:平成1年3月9日

発送日:平成1年3月14日

6. 補正の対象 明細書の図面の簡単な説明の欄



7. 補正の内容

(1) 明細書の19頁、8行に次文を挿入する。

「4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例2の実験No. 11における温度30℃、湿度50%の雰囲気から温度100℃の雰囲気に移したときの抵抗経時変化、第2図は実施例2の実験No. 12において実験No. 11と同様な条件で測定した時の抵抗経時変化、第3図は実施例2の実験No. 13において実験No. 11と同様な条件で測定した時の抵抗経時変化である。」

以上